

明 細 書

高純度テレフタル酸の製造方法

技術分野

- 5 本発明は高純度テレフタル酸の製造方法に関し、詳しくは液相酸化反応によって得られた粗テレフタル酸結晶の酢酸溶媒スラリーの母液を水に置換する母液置換法に関する。

背景技術

- 10 従来、テレフタル酸は、p-キシレンを代表とするp-アルキルベンゼン等のp-フェニレン化合物を酢酸溶媒中、コバルト、マンガン等の触媒または該触媒と臭素化合物、アセトアルデヒド等の促進剤の存在下で液相酸化することにより製造されている。しかし、この反応によって得られた生成物は、4-カルボキシベンズアルデヒド（4CBA）、p-トルイル酸等の着色の原因となる種々の不
- 15 純物を含むため、高純度のテレフタル酸を得るにはかなりの高度の精製技術が必要である。

- 液相酸化反応で得られた粗テレフタル酸を精製する方法としては、粗テレフタル酸を水溶媒に高温、高圧下で溶解した後、接触水素化处理、酸化処理、または再結晶処理する方法、あるいは、テレフタル酸結晶を一部溶解したスラリーを高
- 20 温浸漬処理する方法等の種々の方法が知られている。特に粗テレフタル酸を水に溶解して高温・高圧下、周期律表第VIII族貴金属触媒の存在下で接触水素化处理する方法は、高純度テレフタル酸製造の大規模な工業的プロセスとして数十年の歴史を有している。

- しかしながら、この接触水素化处理する方法は、工程数が多いことが大きな問題点の一つに挙げられる。すなわち該方法では、触媒回収や溶媒回収などの複雑で煩わしい工程以外の主要な工程においても、1ないしは2段以上の酸化反応器、数個の粗製系逐次的晶析器、粗製系分離機、粗製系乾燥機、再溶解槽、接触水素化反応器、数個の精製系逐次的晶析器、精製系分離機、精製系乾燥機等の数多くの一連の装置を必要とする。

- 30 このように工程数が多くなる大きな要因に、酸化によって粗テレフタル酸を製

造する反応溶媒が酢酸であり、接触水素化処理による精製の溶媒が水である点が挙げられる。母液を酢酸から水に置換するには、酸化で生成した粗テレフタル酸を一旦酢酸溶媒から完全に分離し、次に水溶媒に再溶解しなければならない。もし粗テレフタル酸と酢酸の分離が不完全で、粗テレフタル酸に酢酸が付着したまま接触水素化処理工程に供給すると、酢酸自体は接触水素化処理によって化学的変化を受けることは殆ど無いので、酢酸は接触水素化処理の水溶媒に混入して系外へ排出されることになる。これは、有用な酢酸を廃棄することになり、また放出する酢酸を環境に対して無害化しなければならないので、その経済的な損失が大きい。

- 10 これらの経済的な損失を抑えるために、接触水素化工程へ送る粗テレフタル酸に酢酸が付着して同伴することをほぼ完全に防止することが必要である。そのために、従来の工業的規模の装置では、酸化工程からの結晶を含むスラリーから母液を分離する粗製系分離機と粗製系乾燥機との組み合わせが用いられている。結晶を含むスラリーから母液を分離する方法として最も一般的に用いられているのはソリッドボウル型の遠心分離機や回転式バキュームフィルターである。粗テレフタル酸結晶スラリーから母液を分離する場合もこの両者が広範に使用されている。

- 15 ソリッドボウル型遠心分離機は、高速回転をしているバスケット中に酢酸スラリーを導入し遠心力で結晶と母液を分離し、母液をバスケットに設けた堰からオーバーフローさせ、沈降した結晶をスクリーンで連続的に掻き出す方法である。高速回転させるという遠心分離機の構造上の制約から保全、保守が煩雑であることが欠点である。また粗テレフタル酸結晶は母液が付着した湿潤ケーキとして分離されるので、遠心分離工程の下流に乾燥工程を設けて粗テレフタル酸結晶に付着している酢酸を除去する必要がある。

- 20 回転式バキュームフィルターは、内部を減圧にした円筒状の濾材にハウジングの底部に貯っている粗テレフタル酸結晶が吸引され、濾材の回転と共に上昇し、通常、濾材に吸引保持された粗テレフタル酸結晶に洗浄液を振りかける洗浄ゾーンを通過後、テレフタル酸結晶をケーキとして濾材から剥離するものである。この方式は高速回転を要しないために、保全や保守は比較的容易であるが、粗テレフタル酸結晶に付着した母液を完全に除去することが難しいため、遠心分離機と
- 25 30

同様に下流に乾燥工程を必要とする。

このような問題を解決するために、結晶から母液をより確実に除去する方法、例えば、可動フィルターバンドを用いた分離機を使用する方法（例えば、特開平 5-65246 号公報）、加圧式回転濾過分離機を使用する方法（例えば、特表 5 平 6-502653 号公報）が提案されている。これらの方法では、分離した結晶を水で洗浄して付着した母液（酢酸）を水に置換するので、乾燥機の使用が不要である。しかし、これらの方法では乾燥機は不要になるものの、より複雑な構造の分離機を必要とするため工程の簡略化の面でさほど利点はない。

工程をより簡略化するには、酸化反応温度（通常 150～230℃）に近い温度で結晶を酢酸溶媒と分離して水とのスラリーを形成し、接触水素化処理工程（通常 250～300℃で行われる）に送る方法が望ましい。このような方法によれば、乾燥機の他に粗製系の逐次的晶析器も不要になる上、結晶や液の冷却および再加熱に要するエネルギーを節約することが可能になる。さらに、高温で結晶を母液と分離することにより、母液中の不純物が結晶に析出する量を低減できるため、粗テレフタル酸結晶の品質が高くなり、精製が容易になる利点もある。

このような方法に適用可能な手段として、粗テレフタル酸を水から再結晶したスラリーを高温（165℃以上）で垂直管上部に供給し、高温水の緩慢な上昇流に抗してテレフタル酸結晶を重力で沈降させ、付着母液を洗浄する方法が提案されている（例えば、特公昭 33-5410 号公報）。この方法はテレフタル酸結晶を水から再結晶した後、母液分離を高温（加圧下）で行っているが、基本的には、テレフタル酸スラリーの母液を新鮮な溶媒に置換する母液置換法である。

この母液置換法では重力を結晶の沈降に用いるので、特別の動力を必要としない点で優れており、使用される装置自体がシンプルな点も魅力的である。しかし結晶から分離除去される母液の比率（以後、これを母液置換率と称する）が低いことと、実験結果をそのまま実装置にスケールアップすることが難しいという欠陥を持っている。母液置換率の向上を図るためには高温水の上昇速度を大きくすれば良いが、このためには大量の水を使用しなければならず、また上昇速度を大きくすると結晶の沈降速度が低下し、小粒径の結晶が大量に垂直管の頂部から溢流することになる。

このような欠点を克服するために、多数の孔をもった複数個の仕切り板で垂直

管を水平方向に分割し、テレフタル酸結晶の重力沈降工程と粒子輸送工程を組み合わせた母液置換法が提案されている（例えば、特開昭５７－５３４３１号公報）。このような仕切り板は装置内流体のチャネリングまたはバックミキシングを防止して母液置換率を高めるためのものである。しかしスラリーを扱う重力沈降を利用した母液置換においてこのような仕切り板を設けることは、仕切り板への結晶の堆積、開口部の閉塞やバルキングが起こり、運転の安定化に多大な労力を有する。

また、水平方向に仕切られた多数の棚段を設け、各棚段上を比較的ゆっくりと回転する掻き取り翼でテレフタル酸結晶を微細孔を通して落下させる構造の置換塔が提案されている（例えば、特開平１－１６０９４２号公報）。該置換塔を用いて粗テレフタル酸の酢酸溶媒を水で置換した実施例では、酢酸溶媒の９９．９％以上を水に置換する高い母液置換率が達成されている。しかしながら、このような固定された棚段とゆっくりと回転する掻き取り翼（実施例の回転速度は翼先端の周速で毎秒０．０１ｍ程度と推定される）を使用する方式では、棚段上や掻き取り翼上で結晶が付着成長する懸念があり、長期運転での信頼性に乏しい問題がある。

発明の開示

以上のように液相酸化反応によって得られた粗テレフタル酸結晶の酢酸溶媒スラリーを酸化反応温度に近い高温で複雑な機械的機構を持たない塔形式の装置に導入し、その塔内で結晶から酢酸溶媒を除去し水に置換することが可能になれば、工程数の低減化、エネルギーの節約、製品品質の向上などの大きな利点が得られる。しかしながら、これまでに提案されてきた母液置換法は、その母液置換率、運転の安定性、長期運転の信頼性などにおいて課題を残すものであった。

本発明の第一の目的は、高い母液置換率を達成する高純度テレフタル酸の製造方法を提供することである。母液置換率の具体的な目標値は製造プラントのおかれている種々の経済的環境によって異なり厳格な線引きはむずかしいが、少なくとも９８％以上の母液置換率が必要であり、より好ましくは９９．５％を越える母液置換率を達成する事が望まれる。本発明の第二の目的は、高い置換率を長期の運転期間にわたり安定して得ることができる高純度テレフタル酸の製造方法を

提供することである。

本発明者等は、前記した数十年にわたるテレフタル酸製造における母液の分離置換技術とその進歩を検討し、それらの技術的問題点を解決すべく研究した結果、鉛直方向に複数個の攪拌翼を有する中心軸が配置された塔内に、テレフタル酸結晶の高濃度帯域を形成し、該攪拌翼の回転により該高濃度帯域に旋回流を生じさせながら、該塔の底部より水を供給し該高濃度帯域のテレフタル酸結晶と向流接触させることにより、98%以上の高い母液置換率を長期の運転期間にわたり安定して得られることを見出し、本発明に到達した。

即ち本発明は、p-アルキルベンゼンを酢酸溶媒中で液相酸化して得られた、粗テレフタル酸結晶が酢酸溶媒に分散されたスラリーを、連続的に水を分散媒としたスラリーに母液置換した後、接触水素化処理を行う高純度テレフタル酸の製造方法であって、前記母液置換を、鉛直方向に複数個の攪拌翼を有する中心軸が配置された塔に、該塔の上部から該酢酸溶媒スラリーを導入し、テレフタル酸結晶の沈降によって塔内に該テレフタル酸結晶の高濃度帯域を形成し、該攪拌翼の回転によって該高濃度帯域に旋回流を生じさせながら、該塔の底部から塔内に水の上昇流を形成するように置換水を供給して該テレフタル酸結晶と該水の上昇流とを向流接触させ、該塔の底部から該テレフタル酸結晶を置換水と共に抜き出すと共に、酢酸スラリー供給口よりも上部から酢酸を取り出すことにより行うことを特徴とする高純度テレフタル酸の製造方法を提供する。

本発明の高純度テレフタル酸製造法においては、旋回流を生じさせる攪拌翼を複数個有する母液置換塔を使用して、液相酸化反応によって得られた粗テレフタル酸スラリーの酢酸母液を連続的に水母液に置換することで、固液分離機と乾燥機が不要となり工程数が低減され建設費が著しく削減される。また該母液置換塔は、高温、高圧での運転が容易であるので、結晶や液の冷却および再加熱に要するエネルギーが節約されるとともに、粗テレフタル酸中の不純物を低減出来るために精製が容易になる。さらに本発明の置換塔方式は、高い母液置換率が長期間安定して得られ運転操作が容易である。従って本発明により工業的に極めて有利に高純度テレフタル酸を製造することができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 ～ 2 4 で使用した母液置換装置の概略図である。

図 2 は、実施例 2 5 で使用した母液置換塔本体の概略図である。

図 3 ～ 9 は、実施例で使用した攪拌翼の概略図である。各々の図において上側
5 が平面図で、下側が側面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明において、母液置換に供する、粗テレフタル酸結晶が酢酸溶媒に分散されたスラリー（以下、酢酸溶媒スラリーと称することがある。）は、p-アルキル
10 ベンゼン等の p-フェニレン化合物、代表的には p-キシレンを酢酸溶媒中で酸化することで得られる。該酸化反応には、通常はコバルト、マンガン等の重金属塩触媒、又はこれに臭素化合物あるいはアセトアルデヒドなどの促進剤を加えた触媒が用いられる。溶媒には 3 ～ 20 % 程度の水分を含有した酢酸を用いる。酸化剤としては、分子状酸素、通常は空気または酸素が用いられ、一般に温度 14
15 0 ～ 230 °C、圧力 0.5 ～ 3 MPa で、1 または 2 段以上で反応が行われる。

液相酸化工程で得られたスラリー状の反応生成物（酢酸溶媒スラリー）はテレフタル酸結晶以外に 4 CBA、p-トルイル酸、触媒その他種々の不純物を含有している。従来のプロセスでは、酢酸溶媒スラリーを 1 または 2 段以上の粗製系逐次的晶析槽に導き、逐次圧力を降下させながら冷却して母液に溶解していたテ
20 レフタル酸を結晶化させ、大気圧に近い圧力まで下げた後、分離機に送られる。この晶析の過程で母液中に溶解していた不純物がテレフタル酸と共に析出し、温度が低くなるほどテレフタル酸結晶中の不純物濃度が上昇する。

一方、本発明のプロセスでは、晶析槽で温度を下げる工程を経ることなく、酢酸溶媒スラリーを直接または同伴ガスを除去する脱気槽を経てから母液置換塔に
25 供給する。母液置換塔に供給するスラリー温度が高いほど、置換塔内での結晶の沈降速度が大きくなり塔断面積あたりの処理量を大きくすることが可能になり、テレフタル酸結晶中の不純物濃度を低減出来る。置換塔への酢酸溶媒スラリーの供給温度は、酸化反応温度（通常 150 ～ 230 °C）に近い温度であるのが好ましく、酸化反応温度と供給温度との差が ± 50 °C の範囲内であるのが好ましい。
30 場合によっては酢酸溶媒スラリーを加熱してから置換塔に供給することも可能で

あるが、溶媒の蒸発を防ぐために置換塔をより高い圧力で運転する必要があり、過剰に加熱するのは好ましくない。

母液置換塔の上部から供給された粗テレフタル酸結晶は重力により塔内を沈降し塔底部から水を分散媒としたスラリー（以下、水スラリーと称することがある。

- 5) として抜き出される。塔底部から抜き出す結晶量を調節することで置換塔内に結晶の高濃度帯域を形成させることが出来る。塔底部から抜き出される粗テレフタル酸の水スラリーは、何等の追加的な処理を加えることなく既に公知である種々の精製手法、一般的には水スラリーを高温・高圧下で溶解し、周期律表第VIII族貴金属触媒を使って接触水素化処理工程を経て最終的に高純度テレフタル酸を得る工程に送ることができる。

- 10 酢酸溶媒と置換する水は母液置換塔の塔底部より供給する。この置換水は、高濃度帯域内部と高濃度帯域抜出部近傍の2箇所から供給しても良い。置換水の温度は、塔上部から供給される酢酸溶媒スラリーと同温か、それよりも100℃以下だけ低い温度とするのが好ましい。置換水の量は、粗テレフタル酸の水スラリーとして抜き出される水の量よりも多くして置換塔内に水の上昇流を形成させ、沈降してくる結晶と向流接触させる様に調節する。この水の上昇流の速度（上昇線速度）が大きいほど、酢酸溶媒の置換率が向上するが、高濃度帯域での空塔基準の上昇線速度がおおよそ毎時3.3mを越えると逆に置換率が低下する場合がある。また、水の上昇流は塔上部で供給された酢酸溶媒と混合して酢酸溶媒スラリー供給口よりも上部にあるオーバーフロー口から排出されるため、水の上昇線速度が大きいほど酢酸溶媒中の水濃度が高くなり、酢酸溶媒からの水の除去に要するエネルギーの増大をもたらす。従って、上昇線速度の下限はゼロを越える値、つまり実質的に水の上昇流が形成されれば良く、その上限はおおよそ毎時3.3mである。

- 25 本発明を実施する上での重要な要件である置換塔の構造およびその操作条件について以下に述べる。本発明において母液置換は、概略、鉛直方向に複数個の攪拌翼を有する中心軸を配置された塔内に、テレフタル酸結晶の高濃度帯域を形成させ、複数個の攪拌翼の回転によって高濃度帯域内に水平方向の旋回流を多層状に形成させつつ、テレフタル酸結晶を重力によって徐々に沈降させながら、塔底部より供給される置換水と向流接触させることにより行う。

置換塔本体の形状は円筒形であるのが好ましい。塔の水平断面が角を有する形状であると、攪拌によって生じる旋回流が不均一になり十分な置換率を得ることが困難になる。また、温度を維持するために高い圧力下で運転する点からも円筒形が好ましい。なお、図2に示されるように攪拌翼を設置する位置に絞りを入れて径を部分的に細くするような形状としても良い。塔頂および塔底の形状は、特

5 限定されない。平板または半楕円の皿形構造にするのが一般的である。

円筒形の置換塔には中心軸を設け、この中心軸に鉛直方向に複数個の攪拌翼を設置する。攪拌翼は置換塔内に形成させる粗テレフタル酸結晶の高濃度帯域を攪拌する位置に取り付ける。

10 高濃度帯域は、その高さ（置換塔底部からその上面まで）が、置換塔底部から最上部の攪拌翼までの高さの1.03～1.5倍になるように形成するのが好ましい。

本発明における攪拌は、高濃度帯域内に旋回流を生じさせ、これによって高濃度帯域内に生じる偏流（チャネリング）を分断し、高濃度帯域内の上下方向の混合を抑えること、および結晶同士が付着しブロッキングする事を防止する必要がある。従って攪拌翼は、軸方向（上下方向）の流れよりも円周方向の流れ（旋回流）を主として生じさせるような形状が好ましい。たとえば、図3～6に示すような形状があげられるが、これらに限定されるものではない。なお、図7に示すような傾斜パドル翼は上下方向の流れを積極的に生じさせる形状であり好ましくない。

15 攪拌翼の径は重要な形状因子であり、塔の断面全体に及ぶ旋回流を生じさせるのに足る長さが必要である。攪拌翼径 d は、好ましくは置換塔の内径 D の0.5～0.99倍、より好ましくは内径 D の0.65～0.99倍である。なお、図2のような攪拌翼部分に絞りがあ

20 る塔形状の場合には、絞り部分の内径 D' に対して上記比率の翼径とするのが好ましい。

25 所望の母液置換率を得るのに必要な攪拌翼の個数は、塔断面積あたりの結晶処理量や水の上昇線速度によっても左右されるが、概ね98%以上の置換率を得るには3個以上、99.5%以上の置換率を得るには6個以上の攪拌翼が必要である。

攪拌翼の取り付け間隔は、小さ過ぎる場合には上下の攪拌翼によって生じる流れが干渉または混合して母液置換率の低下をもたらす。一方、間隔を必要以上に

30

長くしても攪拌翼一個あたりの母液置換性能は向上せず、塔全体の長さが大きくなる為好ましくない。好ましい攪拌翼の取り付け間隔は置換塔の内径によって左右され、置換塔の内径Dが1 m未満の場合には攪拌翼間隔は内径Dの0.3倍以上3倍未満とし、置換塔の内径Dが1 m以上の場合には間隔は内径Dの0.1倍以上1倍未満とするのが良い。

攪拌の回転速度も母液置換率に影響を与える要因である。攪拌速度が遅い場合には、チャネリングを防ぐ旋回流の効果が低下し母液置換率が悪くなり、攪拌翼への結晶付着を起こす危険性も生じる。攪拌速度が大きすぎる場合は、高濃度帯域内上下方向の混合が強くなりやはり母液置換率は低下する。好ましい回転速度の範囲は、塔径をD（単位：m）、攪拌翼先端での周速度をv（単位：m/秒）として、好ましくは次式：

$$0.10 < v^2 / D < 1.5$$

より好ましくは次式：

$$0.2 < v^2 / D < 6$$

の範囲になるようにする。なお、図2のような攪拌翼部分に絞りがある塔形状の場合には、絞り部分の内径D'をDの代わりに用いる。

攪拌による作用、テレフタル酸結晶の供給量と抜き出し量の割合、および置換水の供給量によって結晶高濃度帯域のスラリー濃度（高濃度帯域中の固形物濃度（容量基準））が変化する。本発明の製造方法では、高濃度帯域のスラリー濃度が低下すると母液置換率の低下をもたらす。高濃度帯域のスラリー濃度が低下すると高濃度帯域内の液相の比率が高くなり液の対流混合が生じやすくなる為と考えられる。一方、スラリー濃度が過大になると結晶のブロッキングやスラリー抜き出し口での閉塞が起きやすくなり、安定した運転が困難になる。スラリー濃度は、好ましくは容量基準の固形物の平均濃度で15～50%、より好ましくは18～45%である。高濃度帯域のスラリー濃度は、結晶の供給量と抜き出し量の割合および置換水の供給量を調整することで調節可能である。

次に実施例によって本発明を更に具体的に説明する。ただし本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

なお、以下の実施例において母液置換率は以下の式で計算した。

母液置換率（%）＝〔1－（抜き出しスラリー中の酢酸流量）／（供給スラリー

中の酢酸流量) $\times 100$

実施例 1

図 1 に示す装置を用いて液相酸化反応によって得られた粗テレフタル酸結晶の酢酸溶媒スラリー（原料スラリー）の母液を水で置換する実験を行った。図 1 に
5 おいて、原料スラリー貯槽 1 から原料スラリー供給ポンプ 2 によって原料スラリー導入管 3 を通して、母液置換塔 4 の上部に原料スラリーを供給した。母液置換塔 4 は内径 D が 36 mm のチタン製円筒であり、モーター 5 に接続された攪拌軸 6 を有している。攪拌軸 6 の原料スラリー供給口より下方の部分には、50 mm 間隔で計 15 個の攪拌翼 7 が取り付けられている。攪拌翼は、図 3 に示す形状のもの
10 を使用した。攪拌翼の径 d は 32 mm で、塔内径 D の約 0.9 倍である。母液置換塔 4 の塔頂部には母液排出管 9 がある。母液置換塔の底部には、置換水の供給管 10 と置換スラリーの抜き出し管 11 が連結されている。置換水はポンプ 12 によって母液置換塔 4 に供給される。なお、流路 3、10、11 にはそれぞれ流量計と流量を調節する弁（図示せず）が設けられている。また、流路 9 には塔内
15 の圧力を調節するための弁（図示せず）が設けられている。

図 1 において先ず水供給ポンプ 12 を駆動し、系内に 90 °C の水を張り込んだ。母液排出管 9 から水がオーバーフローし始めたところで、塔内の水の上昇線速度が毎時 0.5 m となるように水の供給量を調節した。モーター 5 を作動させて軸 6 および攪拌翼 7 を毎分 120 回転の速度で回転させた。攪拌翼先端の周速度
20 は毎秒 0.20 m ($v^2 / D = 1.1 \text{ m} / (\text{秒})^2$) である。

次に原料スラリー供給ポンプ 2 を作動して、原料スラリー導入管 3 を経由して 160 °C の原料スラリーを 8.3 kg / hr の流量で原料スラリー供給ノズル 8 から供給した。原料スラリーには工業的規模で製造されたテレフタル酸の酢酸溶媒スラリーを用いた。該原料スラリーはパラキシレンを酸化反応触媒としてコバルト、マンガン、臭素化合物を用い、反応温度 190 °C で含水酢酸溶媒中に空気を吹き込んで酸化して得た。原料スラリー中のテレフタル酸結晶の濃度は 30 重量%、結晶分を除去した母液の組成は酢酸が 86 %、水が 14 重量%であった。
25

粉面検出器で検知しながら高濃度帯域の高さが最上段の攪拌翼よりも 50 mm 上に達したら、置換水の供給量を増加させ、塔底からの置換スラリー抜き出しを開始した。抜き出した置換スラリーは置換スラリー受槽 13 に貯えた。高濃度帯
30

域の高さが所定位置になるように塔底からの置換スラリー抜き出し量を調節するとともに、塔内の水の上昇線速度が所定値（毎時0.5 m）を維持するように置換水の供給量を調節した。系内が安定した状態になってから4時間運転を継続したのち、抜き出したスラリーのサンプルを採取した。採取したサンプルを室温まで冷却した後、結晶を分離し母液中の酢酸濃度を測定したところ0.11重量%であった。計算した酢酸の置換率は99.91重量%であった。運転終了後、塔内に保持されていたスラリーを抜き出して結晶を回収し、その重量と高濃度帯域の高さから高濃度帯域の平均固形物濃度を求めた。計算された高濃度帯域固形物濃度は34重量%で、テレフタル酸結晶の比重（約1.5）で換算すると26容量%であった。

実施例 2

攪拌翼の回転数を毎分180回転（攪拌翼周速度：毎秒0.30 m、 $v^2/D = 2.5$ ）とした以外は実施例1と同様の操作を行った。高濃度帯域の固形物濃度は25容量%、酢酸置換率は99.90重量%であった。

実施例 3

攪拌翼の回転数を毎分40回転（攪拌翼周速度：毎秒0.067 m、 $v^2/D = 0.12$ ）とした以外は実施例1と同様の操作を行った。高濃度帯域の固形物濃度は27容量%、酢酸置換率は98.10重量%であった。

実施例 4

攪拌翼の個数を10（攪拌翼間隔：50 mm）とした以外は実施例1と同様の操作を行った。高濃度帯域の固形物濃度は26容量%、酢酸置換率は99.61重量%であった。

実施例 5

攪拌翼の個数を5（攪拌翼間隔：50 mm）とした以外は実施例1と同様の操作を行った。高濃度帯域の固形物濃度は26容量%、酢酸置換率は98.80重量%であった。

実施例 6

攪拌翼の個数を19（攪拌翼間隔：25 mm）とした以外は実施例1と同様の操作を行った。高濃度帯域の固形物濃度は26容量%、酢酸置換率は99.86重量%であった。

実施例 7

攪拌翼の個数を 46 (攪拌翼間隔: 10 mm) とした以外は実施例 1 と同様の操作を行った。高濃度帯域の固形物濃度は 25 容量%、酢酸置換率は 98.60 重量%であった。

5 実施例 8

攪拌翼を図 4 に示す形状のものに変えた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。高濃度帯域の固形物濃度は 26 容量%、酢酸置換率は 99.11 重量%であった。

実施例 9

- 10 攪拌翼を図 5 に示す形状のものに変え、攪拌翼の周速を毎秒 0.25 m とした以外は実施例 1 と同様の操作を行った。高濃度帯域の固形物濃度は 26 容量%、酢酸置換率は 99.94 重量%であった。

実施例 10

- 15 攪拌翼を図 6 に示す形状のものに変えた以外は実施例 9 と同様の操作を行った。高濃度帯域の固形物濃度は 27 容量%、酢酸置換率は 99.93 重量%であった。

比較例 1

- 20 攪拌翼を図 7 に示す形状のもの (45° 傾斜パドル翼) に変えた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。高濃度帯域の固形物濃度は 26 容量%、酢酸置換率は 95.20 重量%であった。

実施例 11

攪拌翼を図 8 に示す形状のもの (攪拌翼径 20 mm (塔径の 0.56 倍)) に変えた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。高濃度帯域の固形物濃度は 26 容量%、酢酸置換率は 98.22 重量%であった。

25 実施例 12

攪拌翼を図 9 に示す形状のもの (攪拌翼径 20 mm (塔径の 0.56 倍)) に変えた以外は実施例 9 と同様の操作を行った。高濃度帯域の固形物濃度は 25 容量%、酢酸置換率は 98.30 重量%であった。

実施例 13

- 30 置換水の供給量を 4.3 kg/h r とした以外は実施例 9 と同様の操作を行っ

た。高濃度帯域の固形物濃度は31容量%、酢酸置換率は99.96重量%であった。

比較例2

置換水の供給量を10.3kg/hrとした以外は実施例9と同様の操作を行った高濃度帯域の固形物濃度は13容量%、酢酸置換率は97.68重量%であった。

実施例14

原料スラリーの供給量を12.5kg/hrとし、置換水の供給量を6.5kg/hrとした以外は実施例9と同様の操作を行った。高濃度帯域の固形物濃度は27容量%、酢酸置換率は99.89重量%であった。

比較例3

置換水の供給量を11.0kg/hrとした以外は実施例14と同様の操作を行った。高濃度帯域の固形物濃度は14容量%、酢酸置換率は97.51重量%であった。

実施例15

置換水の供給量を6.0kg/hrとし、上昇線速度を1.0m/hrとした以外は実施例9と同様の操作を行った。高濃度帯域の固形物濃度は24容量%、酢酸置換率は99.93重量%であった。

実施例16

置換水の供給量を8.0kg/hrとし、上昇線速度を3.2m/hrとした以外は実施例9と同様の操作を行った。高濃度帯域の固形物濃度は18容量%、酢酸置換率は98.50重量%であった。

実施例17

内径Dが300mm、攪拌翼径dが270mmの置換塔を使用し、実施例1と同様の手順でテレフタル酸の酢酸スラリーの母液を水に置換した。この時の原料供給量は520kg/hr、置換水供給量は330kg/hr、上昇線速度は0.5m/hrであった。また、攪拌翼は図5に示す形状のものであり、攪拌翼個数は10、攪拌翼間隔は150mmであった。高濃度帯域の高さは最上段の攪拌翼よりも200mm上に維持した。攪拌翼周速度は毎秒0.64mであり、 $v^2/D = 1.4$ であった。高濃度帯域の固形物濃度は26容量%、酢酸置換率は9

9. 88重量%であった。

実施例 18

5 攪拌翼周速度を毎秒0.20m ($v^2/D=0.13$)とした以外は実施例17と同様の操作を行った。高濃度帯域の固形物濃度は2.5容量%、酢酸置換率は98.90重量%であった。

実施例 19

攪拌翼周速度を毎秒1.3m ($v^2/D=5.6$)とした以外は実施例17と同様の操作を行った。高濃度帯域の固形物濃度は2.5容量%、酢酸置換率は99.35重量%であった。

10 実施例 20

攪拌翼周速度を毎秒1.9m ($v^2/D=12$)とした以外は実施例17と同様の操作を行った。高濃度帯域の固形物濃度は2.6容量%、酢酸置換率は98.10重量%であった。

実施例 21

15 攪拌翼の数を12個（攪拌翼間隔：150mm）とした以外は実施例17と同様の操作で、10日間の連続運転を行った。塔底の抜き出しスラリー中の酢酸濃度から求めた酢酸置換率は、99.92～99.95%の範囲で安定していた。運転終了後、置換塔内部を点検したところ、攪拌翼や塔内壁への結晶付着はほとんど認められなかった。

20 実施例 22

図2に示した置換塔を使用し（図1と図2の同一符号は同一の要素を示す）、実施例17と同様の手順でテレフタル酸の酢酸スラリーの母液を水に置換した。なお置換塔の内径Dは300mm、絞り部の内径D'は200mm、攪拌翼の形状は図5に示すもので、その径dは180mm、攪拌翼の個数は8個（攪拌翼間
25 隔：180mm）である。高濃度帯域の高さは最上段の攪拌翼よりも200mm上に維持した。攪拌翼周速度は毎秒0.57mであり、 $v^2/D=1.6$ であった。高濃度帯域の固形物濃度は2.8容量%、酢酸置換率は99.93重量%であった。

産業上の利用可能性

本発明の製造方法により得られるテレフタル酸は、布、繊維、ボトル等の製造に使用されるポリエステル原料として有用である。

請 求 の 範 囲

1. p-アルキルベンゼンを酢酸溶媒中で液相酸化して得られた、粗テレフタル酸結晶が酢酸溶媒に分散されたスラリーを、連続的に水を分散媒としたスラリーに母液置換した後、接触水素化処理を行う高純度テレフタル酸の製造方法であって、前記母液置換を、鉛直方向に複数個の攪拌翼を有する中心軸が配置された塔に、該塔の上部から該酢酸溶媒スラリーを導入し、テレフタル酸結晶の沈降によって塔内に該テレフタル酸結晶の高濃度帯域を形成し、該攪拌翼の回転によって該高濃度帯域に旋回流を生じさせながら、該塔の底部から塔内に水の上昇流を形成するように置換水を供給して該テレフタル酸結晶と該水の上昇流とを向流接触させ、該塔の底部から該テレフタル酸結晶を置換水と共に抜き出しながら、酢酸スラリー供給口よりも上部から酢酸を取り出すことにより行うことを特徴とする高純度テレフタル酸の製造方法。
2. 塔内に形成される高濃度帯域中の固形物の平均濃度が15～50容量%であることを特徴とする請求項1に記載の高純度テレフタル酸の製造方法。

図 1

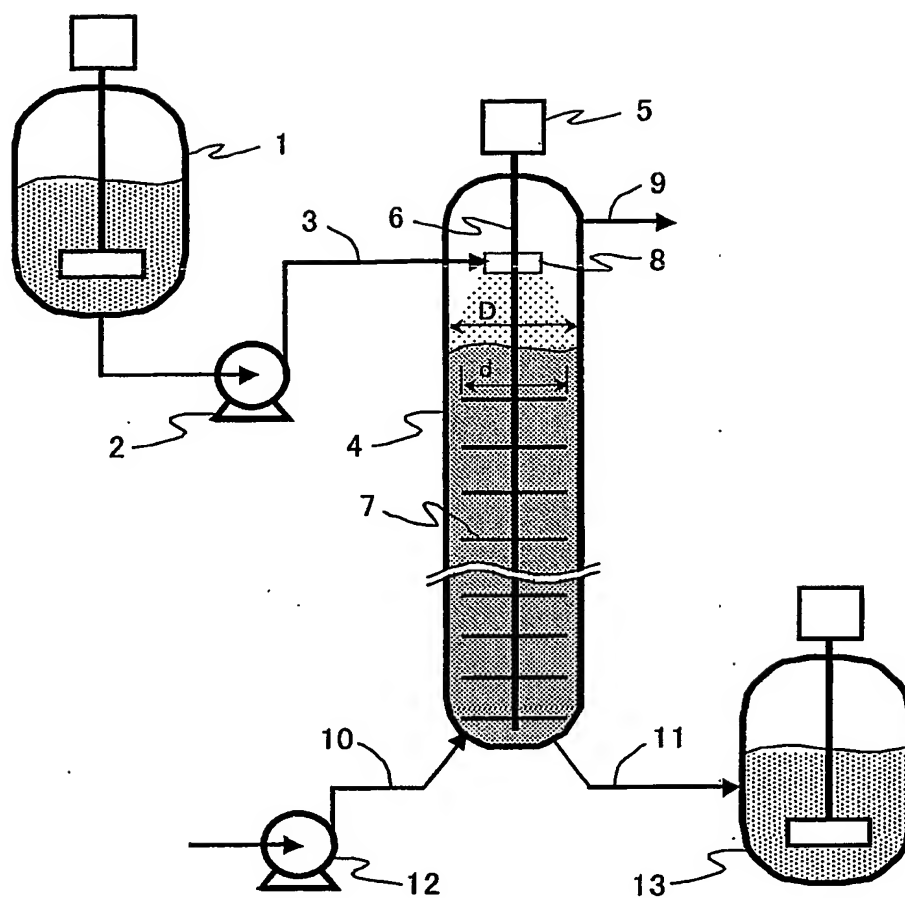


図 2

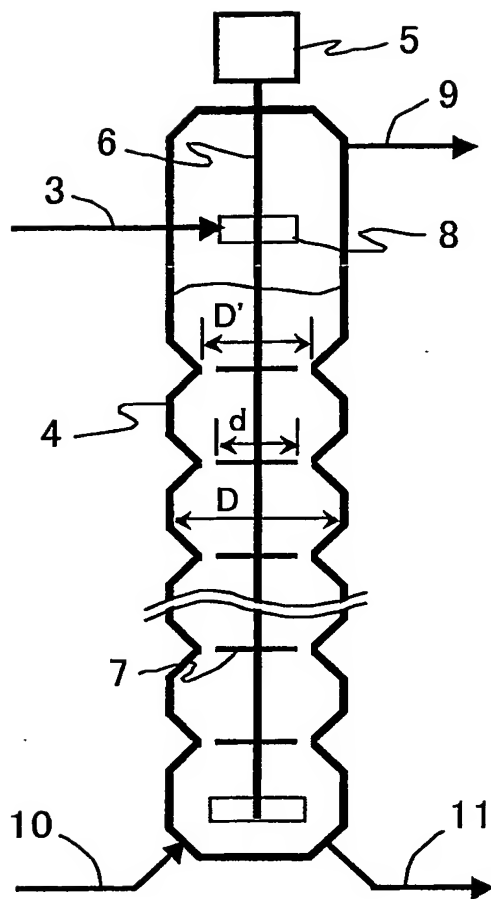


図 3

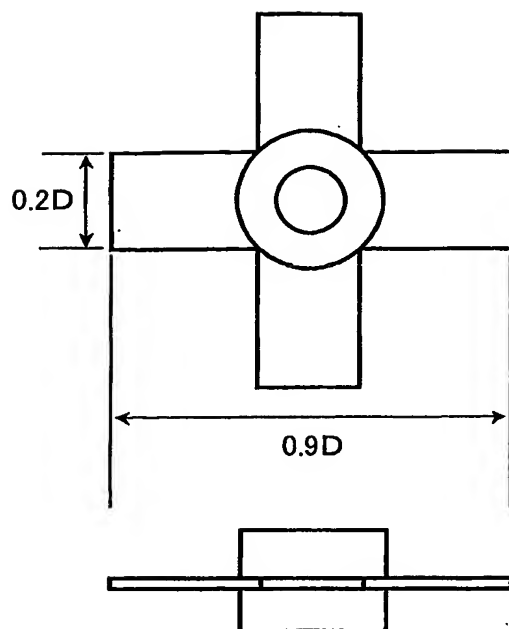


図 4

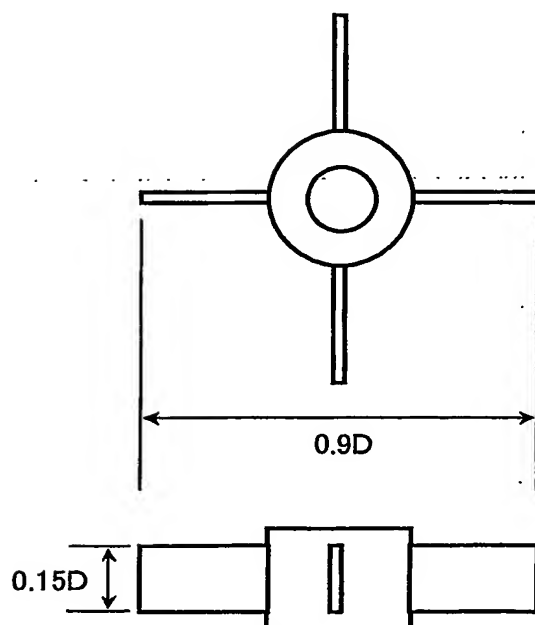


図 5

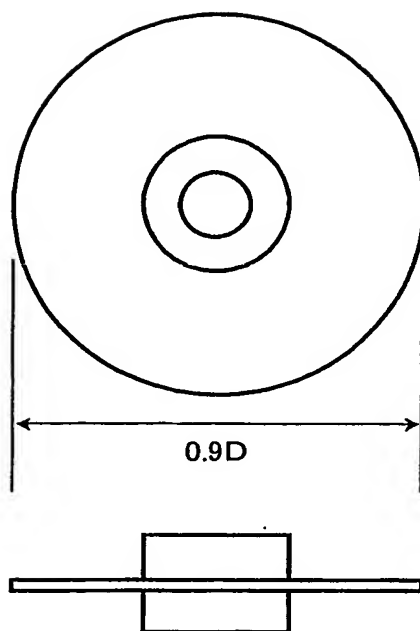


図 6

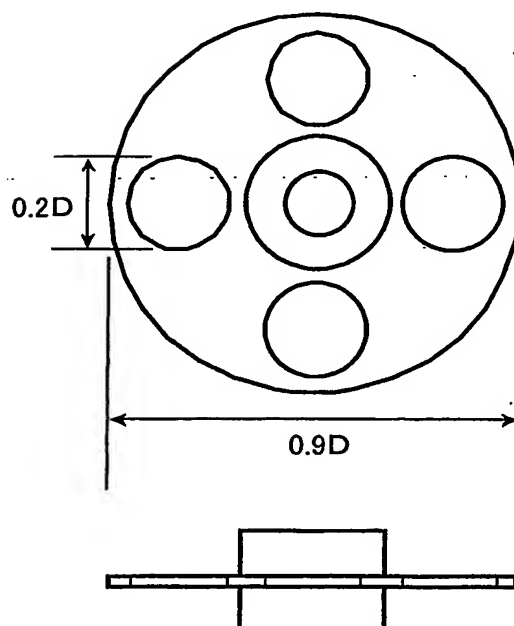


図 7

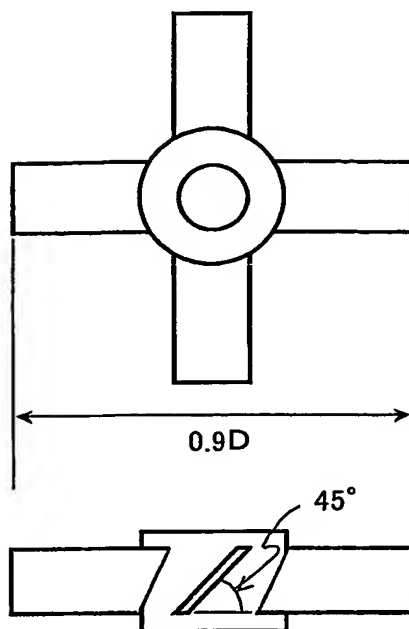


図 8

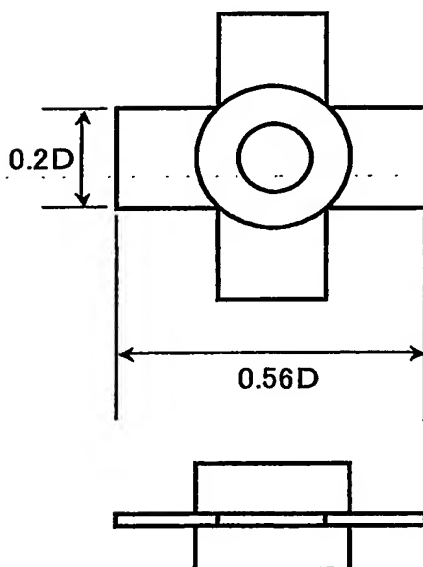
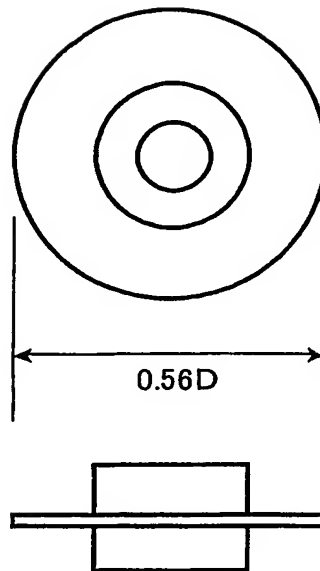


図 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014772

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C51/47, 51/265, 51/487, 63/26//B01D12/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C51/47, 51/265, 51/487, 63/26-63/30, B01D12/00, B01J19/00, C07B63/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-286758 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., et al.), 04 November, 1997 (04.11.97)	1-2
X	JP 9-286759 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., et al.), 04 November, 1997 (04.11.97)	1-2
X	JP 10-45667 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., et al.), 17 February, 1998 (17.02.98)	1-2
X	JP 8-231465 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., et al.), 10 September, 1996 (10.09.96)	1-2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 December, 2004 (24.12.04)

Date of mailing of the international search report
25 January, 2005 (25.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014772

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 1-160942 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 23 June, 1989 (23.06.89)	1-2
X	JP 2000-191583 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 11 July, 2000 (11.07.00)	1-2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2004/014772

JP 9-286758 A	1997.11.04	(Family: none)
JP 9-286759 A	1997.11.04	(Family: none)
JP 10-45667 A	1998.02.17	EP 822176 A2 ES 2167651 T3 KR 98009220 A US 5777161 A
JP 8-231465 A	1996.09.10	DE 69521979 T2 EP 719576 A1 KR 352693 B1 US 5712412 A
JP 1-160942 A	1989.06.23	CA 1316939 C CN 1033619 A DE 280096 A5 DE 3871351 T2 EP 321272 A1 ES 2037248 T3 RU 2002731 C1 US 5008450 A
JP 2000-191583 A	2000.07.11	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C 51/47, 51/265, 51/487, 63/26
//B01D 12/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C 51/47, 51/265, 51/487, 63/26-63/30
B01D 12/00, B01J 19/00, C07B 63/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-286758 A (三菱瓦斯化学株式会社 外2名), 1997. 11. 04	1-2
X	JP 9-286759 A (三菱瓦斯化学株式会社 外2名), 1997. 11. 04	1-2
X	JP 10-45667 A (三菱瓦斯化学株式会社 外2名), 1998. 02. 17	1-2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 12. 2004

国際調査報告の発送日

25. 1. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広

4V

9280

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 8-231465 A (三菱瓦斯化学株式会社 外2名) , 1996. 09. 10	1-2
X	J P 1-160942 A (三井石油化学工業株式会社) , 1989. 06. 23	1-2
X	J P 2000-191583 A (三井化学株式会社) , 2000. 07. 11	1-2

JP 9-286758 A	1997. 11. 04	ファミリーなし
JP 9-286759 A	1997. 11. 04	ファミリーなし
JP 10-45667 A	1998. 02. 17	EP 822176 A2 ES 2167651 T3 KR 98009220 A US 5777161 A
JP 8-231465 A	1996. 09. 10	DE 69521979 T2 EP 719576 A1 KR 352693 B1 US 5712412 A
JP 1-160942 A	1989. 06. 23	CA 1316939 C CN 1033619 A DE 280096 A5 DE 3871351 T2 EP 321272 A1 ES 2037248 T3 RU 2002731 C1 US 5008450 A
JP 2000-191583 A	2000. 07. 11	ファミリーなし